

СТАТИСТИКО-ТЕРМОДИНАМИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ УЧЕТА ПОЛЯРИЗАЦИОННЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕЖДУ ИОНАМИ В РАСПЛАВАХ

Давыдов А.Г.

Институт высокотемпературной электрохимии УрО РАН
620137, г. Екатеринбург, ул. Академическая, д. 20

Энергия взаимодействия ионов в расплавленном электролите включает в себя силы, которые можно классифицировать по числу частиц на две группы. Первая группа – это парные взаимодействия: отталкивание на коротких расстояниях, дисперсионное взаимодействие и кулоновское взаимодействие. Более трудной задачей является рассмотрение второй группы взаимодействий, а именно, поляризационных. Заряд иона индуцирует дипольные моменты на соседних ионах, следовательно, они будут не только взаимодействовать друг с другом, но и индуцировать дипольные моменты на других ионах. Энергия поляризационных взаимодействий в расплавленной соли при этом может быть рассчитана путем введения диэлектрической постоянной, что дает возможность избежать много-частичной проблемы поляризационных сил:

$$U_{ij}(R) = U_{ij}^{hs}(R) + \frac{Z_i Z_j}{\epsilon R} + U_{ij}^p(R)$$

где Z_i – ионный заряд, $U_{ij}^p(R) = \frac{B_{ij}}{2\epsilon R^4}$ характеризует зарядовое взаимодействие иона i -го сорта с индуцированным электрическим полем этого иона дипольным моментом на ионе j -го сорта.

$$B_{ij} = \frac{(\epsilon - 1)b_i^3 - (\epsilon + 2)\alpha_i}{(2\epsilon + 1)b_i^3 - 2(\epsilon - 1)\alpha_i} Z_j^2 b_i^3 + \frac{(\epsilon - 1)b_j^3 - (\epsilon + 2)\alpha_j}{(2\epsilon + 1)b_j^3 - 2(\epsilon - 1)\alpha_j} Z_i^2 b_j^3$$

где R – межионное расстояние, ϵ – диэлектрическая проницаемость, b_i – радиус борновской полости, α_i характеризует поляризуемость иона i -го сорта.

В настоящем докладе будет представлена статистико-термодинамическая модель учета поляризационного вклада в парные межионные потенциалы. Применение статистической теории для описания поляризационных взаимодействий в солевых системах может привести к некоторым положительным особенностям по сравнению с другими подходами. Стоит отметить, что входными данными в рамках статистико-термодинамических моделей являются только значения параметров парных потенциалов. Поэтому данный подход может способствовать пониманию, каково влияние того или иного вклада в энергии межионного взаимодействия.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 18-33-01234.